

Таблица 1

Сравнение рассчитанных и экспериментальных данных

| | Выход ДФ, тыс. тонн | | | | | | |
|--|---------------------|------|------|------|------|------|-------|
| | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 | 2016 | 2017 | Сумма |
| Текущий режим | 918 | 1124 | 1954 | 1749 | 1583 | 879 | 8207 |
| Оптимальный режим | 930 | 1140 | 2029 | 1792 | 1597 | 881 | 8370 |
| Прирост выхода ДФ при работе при оптимальном температурном режиме, % | 1,3 | 1,5 | 3,8 | 2,5 | 0,8 | 0,3 | 2,0 |

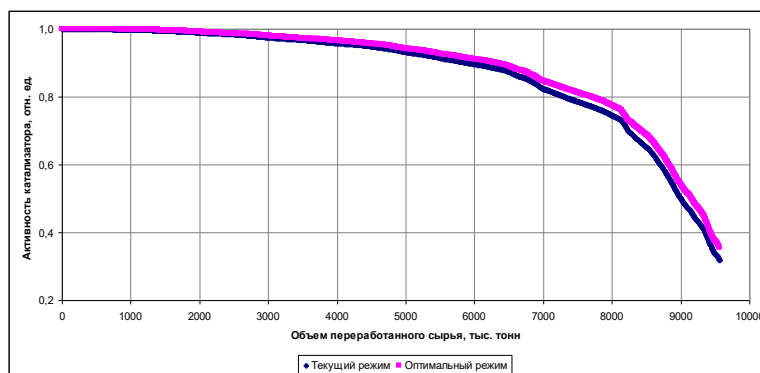


Рис. 3 Активность катализатора при текущей и оптимальной температуре

Расчет относительной активности катализатора показал, что на конец периода эксплуатации установки при работе на оптимальном температурном режиме активность составила 0,3548 отн. ед., что на 10,6 % выше, чем при работе на текущем температурном режиме (активность катализатора при работе на текущем режиме составляет 0,3173 отн. ед.), рисунок 3.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, научный проект № 18-38-00585 «Исследование физико-химических закономерностей и разработка нестационарной математической модели процесса каталитической депарафинизации средних дистиллятов нефти».

Литература

1. Frantsina E.V., Belinskaya N.S., Lutsenko A.S., Maylin M.V., Afanasyeva D.A. Influence of feedstock and hydrogen-containing gas flow rates on the efficiency of middle distillates conversion in the process of catalytic dewaxing // Petroleum and coal. – 2017. – V. 59. – Issue. 6, P. 911- 917.
2. Иванчина Э. Д., Белинская Н. С., Францина Е. В., Попова Н. В., Кошутин С. Н. Математическое моделирование и оптимизация процесса каталитической депарафинизации дизельных фракций и атмосферного газойля // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – Москва, 2016. – №. 6. – С. 37 – 46.

РАСЧЕТ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

М.В. Майлин, Е.В. Францина, Н.С. Белинская

Научный руководитель – к.т.н., доцент Е.В. Францина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В условиях новой стратегии экономического развития России все большее внимание уделяется процессам глубокой переработки нефти для получения топлив высокого качества. Особую актуальность эта задача приобретает в связи с ростом потребностей в дизельных топливах зимних и арктических марок, обусловленных освоением северных и арктических регионов. Поэтому, для России с её обширными северными территориями задача получения низкотемпературных дизельных топлив является актуальной. При этом топливные композиции должны удовлетворять требованиям к эксплуатации в условиях низких температур, воспламеняемости и обладать максимальной теплотворной способностью. К таким свойствам относятся предельная температура фильтруемости, цетановое число, а также теплота сгорания на единицу объема (энергоемкость) [1].

Поскольку приготовление дизельных топливных композиций осуществляется путем смешения нефтяных фракций, содержащих парафиновые, олефиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды, то полученные смеси представляют собой сложные многокомпонентные системы, свойства которых определяются как соотношением углеводородов между собой, так и их межмолекулярным взаимодействием, что обуславливает основную сложность их определения. Так как определение низкотемпературных свойств и цетанового числа осуществляется в основном экспериментальными методами, то расчет тепловых эффектов сгорания топливных композиций в условиях лаборатории является трудоемкой задачей.

Теплота сгорания топлив определяется теплотворной способностью компонентов, содержание которых зависит от углеводородного состава смешиваемых фракций, который зависит от состава сырья, технологических

СЕКЦИЯ 13. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

условий и активности катализаторов в процессах производства данных фракций [2] и соотношения между ними при приготовлении дизельных топлив.

Поскольку теплота сгорания дизельных топливных композиций зависит от теплотворной способности компонентов, входящих в ее состав, на первом этапе исследований были рассчитаны значения энтальпий образования групп углеводородов, а также кислорода и продуктов сгорания – углекислого газа и водяного пара – при рабочих параметрах дизельного двигателя: температура в зоне горения – 2273 К, давление – 110 атм. с использованием квантово-химических методов расчета. Далее на основе уравнения Гесса рассчитаны значения тепловых эффектов реакций горения индивидуальных углеводородов дизельных топливных композиций и определены их средние значения для следующих гомологических групп: н-парафинов, и-парафинов, ароматических углеводородов, наftenов

Для расчета энтальпий образования реакций полного сгорания углеводородов дизельных топливных композиций был использован программный продукт Gaussian, реализующий квантово-химические методы расчета реакций. Модели веществ, участвующих в реакциях, были построены в программе GaussView.

В качестве метода расчета выбран метод теории функционала плотности DFT. Преимуществом данного метода перед другими методами является то, что модели DFT учитывают эффект электронной корреляции, т.е. тот факт, что электроны в молекуле отталкиваются в результате взаимодействия. Метод теории функционала плотности обладает достаточной точностью для расчета углеводородов дизельной фракции [3-5]. Теоретическим приближением являлась модель B3LYP (теория функционала плотности Беке (B3), использующая электронную корреляцию Ли Янга и Пара (LYP)) [6-8].

В табл. 1 представлены средние значения энтальпий образования и теплового эффекта реакций горения (теплоты сгорания) для каждой группы углеводородов дизельных топливных композиций.

Таблица 1

Средние значения энтальпий образования и теплот сгорания групп углеводородов

| | Энтальпия образования $\Delta_f H_{обр}$, МДж/моль | Теплота сгорания $Q = -\Delta_f H^*$, МДж/моль |
|-----------------------------------|--|--|
| Группа углеводородов | | |
| н-Парафины | –1079,5 | 7,8 |
| и-Парафины | –1079,5 | 7,8 |
| Нафтенy | –692,1 | 4,9 |
| Ароматические углеводороды | –708,5 | 4,5 |
| Компоненты реакций горения | | |
| O ₂ | –392,4 | – |
| CO ₂ | –492,4 | – |
| H ₂ O | –199,4 | – |

*Q – теплота сгорания, МДж/моль, $\Delta_f H$ – тепловой эффект реакции горения группы углеводородов, МДж/моль.

Для полученных дизельных топливных композиций по правилу аддитивности были рассчитаны тепловые эффекты при сгорании в условиях двигателя внутреннего сгорания (температура в зоне горения – 2273 К, давление – 110 атм), а также определен групповой углеводородный состав. Результаты расчетов представлены в (табл. 2).

Таблица 2

Углеводородный состав и эксплуатационные свойства дизельных топливных композиций

| Показатели | Рецептуры | | | | |
|--------------------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| н-Парафины, % мас. | 20,1 | 27,9 | 22,7 | 27,7 | 28,9 |
| и-Парафины, % мас. | 32,1 | 25,4 | 29,9 | 25,7 | 24,6 |
| Нафтенy, % мас. | 18,4 | 14,9 | 17,3 | 15,0 | 14,5 |
| Ароматические углеводороды, % мас. | 29,3 | 31,7 | 30,1 | 31,7 | 32,0 |
| Плотность 20 °С, кг/м ³ | 834 | 805 | 825 | 804 | 823 |
| Молярная масса, кг/моль | 0,164 | 0,109 | 0,147 | 0,113 | 0,105 |
| Теплота сгорания, МДж/моль | 6,3 | 6,3 | 6,3 | 6,3 | 6,3 |
| Теплота сгорания, МДж/кг | 38,39 | 57,97 | 42,67 | 55,72 | 60,10 |
| Теплота сгорания, МДж/м ³ | 32013 | 46649 | 35191 | 44795 | 49448 |

Как видно из табл. 2, чем легче фракционный состав дизельного топлива (меньше молекулярная масса и плотность), тем выше тепловой эффект сгорания топлива. Так для дизельных топливных композиций №2 и №5 с наименьшими молекулярными массам (0,109 и 0,113 кг/моль) и плотностями (805 и 804 кг/м³) расчетное значение теплоты сгорания максимальное (46649 и 49448 МДж/м³), что связано с особенностями углеводородного состава. Так в дизельных топливных композициях №2 и №5 содержится наибольшее количество н-парафинов и и-парафинов (53,4 и 53,5 %мас.), обладающих наибольшими теплотами сгорания по сравнению с нафтенами и ароматическими углеводородами. Напротив, наименьшими теплотами сгорания (32013 и 35191 МДж/м³) обладают композиции №1 и №3, являющиеся более тяжелыми (молекулярная масса – 0,164 и 0,147 кг/моль и плотность – 834 и 825 кг/м³ соответственно) и имеющими в своем составе наибольшее количество наftenовых и ароматических углеводородов (47,8 и 47,4 %мас.).

Полученные закономерности изменения теплоты сгорания дизельных топливных композиций от углеводородного состава связаны, по всей видимости с различным содержанием углерода и водорода, обладающими различными теплотворными способностями (у водорода она существенно выше). Поэтому чем больше в составе топливной композиции насыщенных (н-парафинов и и-парафинов) и меньше ненасыщенных и ароматических углеводородов, тем выше его теплотворная способность. Однако, при разработке оптимальных дизельных топливных композиций необходимо также учитывать влияние углеводородов на низкотемпературные свойства.

Литература

1. Бакулин В.Н., Дубовкин Н.Ф., Котова В.Н., Сорокин В.А. Энергоемкие горючие для авиационных и ракетных двигателей / Под ред. Н.С. Яновского. – М.: Физматлит, 2009. – 400 с.
2. Иванчина Э.Д., Белинская Н.С., Францина Е.В., Попова Н.В., Луценко А.С., Аверьянова Е.В. Прогнозирование активности катализатора процесса депарафинизации дизельных топлив на установке ООО «КИНЕФ» методом математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2017. – №4. – С. 13-18.
3. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Киселева С.В., Романовский Р.В. Термодинамическая устойчивость коксогенных соединений, образующихся на поверхности платиносодержащих катализаторов дегидрирования, при окислении их водой // Нефтехимия. – Том 53. – № 4. – 2013. – С. 302-312.
4. Бурштейн К.Я., Бурыгин П.П. Квантово-химические расчеты в органической химии и молекулярной спектроскопии. – М.: Наука, 1989. – 104 с.
5. Герзелиев И.М., Гюльмалиев А.М., Попов Ю.С., Хаджиев С.Н. Термодинамическое и квантово-химическое исследование реакции окислительного дегидрирования этана в этилен // Нефтехимия. – Том 55. – № 2. – 2015. – С. 154-162.
6. Кларк Т. Компьютерная химия. – М. Мир, 1990. – 383 с.
7. Юсупов А.И., Л.Б. Кириллова, К.П. Пашенко Использование расчетных методов квантовой химии для создания моделей взаимодействий в нефтяных дисперсных системах // Технологии нефти и газа. – №1. – 2017. – С. 15-19.
8. Любименко В.А. Молекулярное моделирование и квантово-химические расчеты в изучении процессов нефтепереработки и нефтехимии: Дис. на соиск. уч. степ. док. хим. наук. – М.: РГУ им. Губкина, 2015. – 324 с.

ЭКСПЕРТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРВИЧНОЙ ПОДГОТОВКИ НЕФТИ НА ПРОМЫСЛЕ К.А. Малых

Научный руководитель – доцент Е.А. Кузьменко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Нефтяная промышленность в настоящее время является одной из самых прибыльных и развивающихся. Но, в свою очередь, она является объектом повышенной опасности. При эксплуатации любого оборудования или производственного объекта, существует возможность возникновения чрезвычайных ситуаций, которые влекут за собой человеческие жертвы и значительные материальные потери [1].

Для работы со сложными технологическими процессами нефтепереработки требуется специально обученный, квалифицированный персонал, который несет большую ответственность за последствия принятых решений по управлению процессом производства. В данных условиях применение экспертных моделирующих систем для обучения обслуживающего персонала на установках первичной подготовки нефти обеспечит повышение компетенций, знаний и навыков, увеличение скорости реагирования при возникновении аварийных и внештатных ситуаций [2].

На кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета с помощью интеллектуальной экспертной системы создан «Компьютерный тренажер для обучения действиям при аварийных ситуациях на установке первичной подготовки нефти Крапивинского месторождения».

Компьютерная программа моделирует различные происшествия на конкретной установке и причины их возникновения, а также предлагает специалисту предприятия выбрать действия, позволяющие нормализовать работу установки и предотвратить аварийные ситуации. Компьютерный тренажер включает в себя базу знаний, которая систематизирует информацию, связывающую:

- основные функционирующие узлы установки подготовки нефти;
- неполадки, возникающие при их эксплуатации;
- причины возникновения неполадок в работе оборудования;
- набор соответствующих действий инженерно – технического персонала.

Фрагмент систематизированной информации, включенный в базу знаний, представлен в таблице 1.

В левой части интерфейсного окна размещена информация об аппаратах, неполадках, причинах их возникновения и действиях персонала, в правой части – фрагмент технологической схемы, включающий конкретный аппарат. Выделение аппарата на схеме приводит к автоматическому выводу информации в соответствующих разделах.

Для корректной работы экспертной моделирующей системы реализуется следующая последовательность действий:

1. Загружаем файл с программой «Тренажер».
2. В окне программы выбираем нужный аппарат кликом мыши, либо в левой части интерфейсного окна, либо в правой части, выделением конкретного аппарата.